Münster 1936 No 243

Med DiSS

Aus dem Hygienischen Institut der Medizinischen Akademie zu Düsseldorf.

Direktor: Prof. Dr. Manteufel.

Kaliumpermanganat-Verbrauch und Chlorzahl bei fäkal verunreinigtem Wasser.

(Oberflächenwässer und künstlich verunreinigte Wässer.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Westfälischen Wilhelms-Universität Münster i. W.

in Gemeinschaft mit der Medizinischen Akademie Düsseldorf

Vorgelegt von

Alfons Ost

aus Duisburg-Ruhrort.

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i. W.

1936

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Akademie in Düsseldorf und der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster

gez.: Manteufel
Rektor der Medizinischen Akademie Düsseldorf

gez.: Jötten
Dekan der Medizinischen Fakultät Münster

gez.: Manteufel
1. Berichterstatter

gez.: Jötten
2. Berichterstatter

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Bei der Fahndung nach „hygienisch wichtigen" Verschmutzungen im Wasser begnügt man sich wegen der bekannten Schwierigkeiten unter Umgehung der Bestimmungen der organischen Substanzen mit der Bestimmung der Oxydierbarkeit des Wassers. In den letzten Jahrzehnten haben verschiedene Autoren, wie Elmanowitsch und Zaleski (1), Froboese (2), Keiser (3), Wette (4) darauf hingewiesen, daß hygienisch wichtige Verschmutzungen des Wassers (Eiweiß und dessen Abbauprodukte) durch die Chlorzahl besser angezeigt werden als durch die Bestimmung der Oxydierbarkeit. Keiser fand im Laboratoriumsversuch, daß das Vorhandensein von Produkten tierischer Herkunft den Wert für die Chlorzahl um ein Vielfaches erhöht.

Für die Verunreinigung eines Wassers mit Eiweißabbauprodukten sind in erster Linie die Produkte des tierischen Stoffwechsels im weitesten Sinne verantwortlich zu machen. Das pflanzliche Eiweiß spielt hierbei nur eine geringe Rolle. Demnach wäre bei einer Verschiebung des Verhältnisses Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl zugunsten der letzteren der Verdacht auf fäkale Verunreinigung gegeben.

Der sicherste Nachweis einer fäkalen Verschmutzung kann durch den positiven Colibefund erbracht werden. Auf diesen wird der Hygieniker nie verzichten, jedoch wird ihm jede Ergänzungsmethode willkommen sein, die einen Einblick in die Art und den Grad der Verschmutzung gibt. Da besonders in der Literatur des letzten Jahrzehnts auf die Feststellung des Verhältnisses Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl als wichtiges Kriterium für die Feststellung hygienisch wichtiger Verschmutzungen des Wassers hingewiesen wurde, soll hier die Frage erörtert werden, ob und in welchem Maße das Verhältnis Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl fäkale Verunreinigungen erkennen läßt.

Zunächst wurden einige Proben des Rhein- und Düsselwassers chemisch und bakteriologisch untersucht. Die Wasser-

proben wurden steril entnommen und spätestens 30 Minuten nach der Probeentnahme verarbeitet. Zum Nachweis fäkaler Verschmutzung wurde die Eijkmansche Probe benutzt; zeigte sich hierbei Gasbildung, so wurde auf Endoplatten überimpft. Von den die Endoplatte rötenden Kolonien wurde eine „bunte Reihe" angelegt. Zur Bestimmung der Keimzahl wurden die aus einem Kubikzentimeter Wasser auf Gelatine und Agar nach 48 Stunden bei 22° gewachsenen Kolonien gezählt. Der Permanganat-Verbrauch wurde nach der Methode von Kubel-Tiemann, die Chlorzahl nach Elmanowitsch und Zaleski in der Modifikation von Froboese bestimmt. Davon abweichend wurde jedoch das Reaktionsgemisch nicht über der offenen Flamme, sondern nach dem Vorschlage von A. Kaeß (5) 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, wodurch bei allen Bestimmungen gleiche Versuchsbedingungen eingehalten werden konnten und besser reproduzierbare Werte erhalten wurden.

Demnach wurden die Bestimmungen in folgender Weise vorgenommen:

Bestimmung des Permanganat-Verbrauchs:

100 cm^3 des zu untersuchenden Wassers wurden in einen Erlenmeyerkolben von 300 cm^3 Inhalt pipettiert, mit 5 cm^3 einer 25%igen Schwefelsäure angesäuert und mit 10 cm^3 1/100 n Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt (5) und anschließend wie üblich titriert.

Bestimmung der Chlorzahl:

100 cm^3 Wasser wurden in einem 300 cm^3 fassenden Erlenmeyerkolben mit 20 cm^3 Javelle'scher Lauge (die 20 cm^3 1/50 n Natriumthiosulfat und 20 cm^3 1/10 n Salzsäure entsprechen) versetzt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt (5). Nach dem Erhitzen wurden 2 cm^3 10%iger Jodkaliumlösung zugegeben und der Kolben in schräger Stellung in kaltem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wurden 10 cm^3 ver-

dünnte Salzsäure (1 Volumen HCl vom spez. Gewicht 1,124 + 2 Volumen Wasser) zugegeben und das nicht verbrauchte Chlor jodometrisch ermittelt.

Beim Erhitzen der Reaktionsgemische im Wasserbad wurde darauf geachtet, daß die Kolben immer gleichmäßig in das Wasserbad tauchten, und zwar so, daß die Flüssigkeitsoberfläche des Reaktionsgemisches etwa zwei Finger breit unter dem Spiegel des siedenden Wassers lag.

Für die Bestimmungen des Permanganat-Verbrauchs mußten in den meisten Fällen die zu untersuchenden Wässer verdünnt werden. Von dem hierzu verwendeten destillierten Wasser wurde jeweils der Permanganat-Verbrauch (bezw. der Selbstverbrauch des Permanganats) festgestellt und bei der Berechnung entsprechend berücksichtigt.

Der geringe Unterschied der Aequivalentgewichte von Kaliumpermanganat (31,6) und Chlor (35,5) wird im allgemeinen nicht berücksichtigt; bei ziemlich reinen Wässern (Trinkwässern etc.) ist der hierdurch entstehende Fehler nur gering, bei stark verschmutzten Wässern ist es zweckmäßig, Permanganatverbrauch und Chlorzahlen in äquivalenten Werten anzugeben. Ich habe deshalb die Chlorzahlen auf Kaliumpermanganat (31,6) bezogen. Zum Teil sind die qualitativen und quantitativen Reaktionen auf Ammoniak, Chloride, Nitrate und Nitrite als weitere Verschmutzungsindikatoren hinzugezogen worden.

Untersuchungen des Rheinwassers:

Die Wasserproben wurden in Düsseldorf-Flehe immer an derselben Stelle entnommen. Von zwei nebeneinander und unter denselben Bedingungen ausgeführten Bestimmungen (Permanganat-Verbrauch und Chlorzahl) wurde das Mittel angegeben. In allen bakteriologisch untersuchten Rheinwasserproben konnte mit Hilfe der oben angeführten Methoden typisches Bakterium coli nachgewiesen werden. Der Colititer war durchschnittlich 0,01. (Mittel aus 20 bakteriologischen Untersuchungen.)

Rheinwasserproben v.	23. 3.	31. 3.	23. 5.	28. 5.	30. 5.	31. 5.	17. 6. 1932
Permanganatverbrauch:	30,0	28,5	20,0	15,0	19,5	16,5	26,5 mg/l
Chlorzahl (nach Froboese)	22,0	22,5	14,0	13,4	15,7	13,4	14,7 mg/l
Chloride (Cl):	37,5	40,0	24,0	21,0	27,0	—	— mg/l
Natriumchlorid (NaCl):	62,0	66,0	39,6	35,0	45,0	—	— mg/l
Ammoniak (NH_3):		∅	∅	∅	∅		
Nitrite (NO_2):		∅	∅	∅	∅		
Nitrate (NO_3):		3,0	3,0	2,0	3,0		mg/l
Keimzahlen: Gelatine	ca. 5400	4300	4000/cm³				
Keimzahlen: Agar	ca. 3800	4000	3900/cm³				

Bei den zur Untersuchung gelangten Rheinwasserproben wird durch das Verhältnis Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl, wie man sieht, kein deutlicher Hinweis auf eine fäkale Verunreinigung des Rheinwassers gegeben. Offenbar sind die mit den Stoffwechselschlacken in das Wasser gelangten Eiweiß-Stoffe, also im wesentlichen die Harnbestandteile (Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin, Purine) und nicht ausgenütztes Nahrungseiweiß nicht in genügender Menge vorhanden, um die Chlorzahl steigern zu können. Die enorme Verdünnung und der hierdurch begünstigte schnelle biologische Abbau bei rasch fließenden Oberflächenwässern bewirken es, daß im Rhein schon kurze Zeit nach erheblichen frischen fäkalen Verunreinigungen durch die Feststellung des Verhältnisses Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl keine Eiweißabbauprodukte mehr nachgewiesen werden können. Beim Rheinwasser war also eine hygienisch wichtige, organisch-chemische Verschmutzung, die durch eine Erhöhung der Chlorzahl gegenüber dem Permanganat-Verbrauch zum Ausdruck kommt, an den Tagen der Probeentnahme nicht nachzuweisen. Demgegenüber konnte dauernd ein positiver Colibefund erhoben werden.

Untersuchung des Düsselwassers.

Die Proben wurden an der Brücke des Südost-Ausganges des Düsseldorfer Volksgartens entnommen. An der Stelle, an der die Probeentnahme erfolgte, ist der Bach ca. 4—5 Meter breit, Normalwasserstand 50—60 cm.

Auch in allen Düsselwasser-Proben konnte typisches Bakterium Coli nachgewiesen werden.

Der Coliliter war durchschnittlich 0,01. (Mittel aus 15 bakteriologischen Untersuchungen.)

Düsselwasserpoben v.	22. 3.	24. 5.	4. 6.	7. 6. 1932
Permanganat-Verbrauch:	7,8	20,0	16,8	10,0 mg/l
Chlorzahl (nach Froboese):	13,4	15,7	12,3	11,6 mg/l
Chloride (Cl):	38,0	31,0	31,0	30,0 mg/l
Natriumchlorid (NaCl):	62,5	51,1	51,1	49,5 mg/l
Ammoniak (NH_3):	—	∅	∅	(+)
Nitrite (NO_2):	—	∅	∅	+
Nitrate (NO_3):		14,0		12,0 mg/l
Gelöster Sauerstoff (O_2) (nach Winkler)	6,0	9,3	10,7	10,0 mg/l
Keimzahlen: Gelatine	ca. 5300	8100	7000 /cm³	
Agar	ca. 3700	7800	6000 /cm³	

Eine deutliche Chlorzahlsteigerung gegenüber dem Permanganat-Verbrauch ergab sich nur bei der Probe vom 22. 3. 1932. Bei der Probe vom 7. 6. 1932 ist der Quotient Chlorzahl/Permanganat-Verbrauch = 1,16. Im allgemeinen lassen sich aus einer derartig geringen Erhöhung der Chlorzahl über die Norm keine Schlüsse ziehen; die positiven Ammoniak- und Nitritreaktionen lassen jedoch auf eine unvollkommene Mineralisation N-haltiger Substanzen schließen, welche in diesem Falle wahrscheinlich die Ursache der Chlorzahlsteigerung sind.

Interessant ist auch die Feststellung, daß bei einem Coliliter von 0,01 beim Rhein- wie beim Düsselwasser verhältnismäßig selten Ammoniak und Nitrite nachgewiesen werden können.

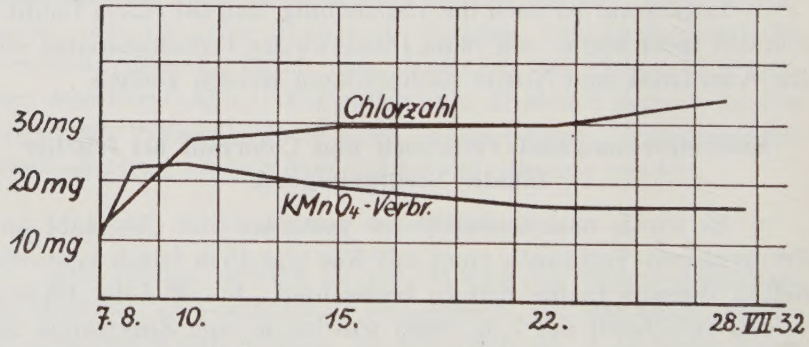
Kaliumpermanganat-Verbrauch und Chlorzahl bei frischer fäkaler Verunreinigung.

Es wurde nun versucht, das Verhalten von Chlorzahl und Permanganat-Verbrauch eines mit Kot und Urin frisch verunreinigten Wassers einige Zeit zu beobachten. Ca. 26 Liter Düsselwasser (geschöpft am 7. 6. 1932) wurden in eine Zinkwanne gefüllt und mit ca. 2 Gramm Kot und ca. 10 cm³ Urin verunreinigt. Um dem Wasser freien Luftzutritt zu gewähren, wurde die Wanne in einem Tierkäfig aufgestellt und gegen grobe Verunreinigungen (wie grobe Flugstaubpartikel, welkes Laub etc.) durch ausge-

spannte Tücher geschützt. Mehrmals am Tage wurde das Wasser kräftig durchgerührt. Um den Verdunstungsverlust des Wassers auszugleichen, wurde nach jeder Probeentnahme der Wasserstand markiert und vor dem Schöpfen aqua dest. bis zur Marke zugegossen.

		Fäkal verunreinigtes Düsselwasser (26 l. Wasser + 2 gr Kot u. 10 cm^3 Urin)					
	Düsselwasser	kurz n. d. Verunreinigung					
	7. 6.	8. 6.	10. 6.	15. 6.	22. 6.	28. 6. 1932	
Permanganat-Verbrauch:	10,0	22,0	22,5	19,0	16,0	16,0	mg/l
Chlorzahl (n. Froboese):	11,6	17,0	25,6	29,4	29,4	33,8	mg/l
Chloride (Cl):	30,0	36,0		36,0	33,0		mg/l
Gelöster Sauerstoff: (nach Winkler)	10,0	9,5		8,0	9,0		mg/l
Nitrate (NO_3):	12,0	12,0	11,0	10,0	10,0		mg/l
Nitrite (NO_2):	+	+	++	+	+		
Ammoniak (NH_3):	(+)	++	++	++	++		

Zeitlicher Verlauf der Permanganat- und Chlorzahl-Kurve von Wasser, das durch Kot und Urin verunreinigt wurde (siehe obenstehende Tabelle).



Kurz nach der Verunreinigung steigt der Permanganat-Verbrauch von 10 auf 22 mg/l, hält sich einige Tage in gleicher Höhe und sinkt dann allmählich (im Verlaufe von 2—3 Wochen) um

6 mg/l. Die Chlorzahlkurve geht zunächst etwas langsamer in die Höhe als die Permanganatkurve, zeigt jedoch im weiteren Verlauf ein dauerndes Ansteigen und erreicht nach einigen Tagen das 2—3fache des Ausgangswertes. Die Werte für die Chloride, gelösten Sauerstoff, Nitrate, Nitrite und Ammoniak haben sich während der Versuchszeit nicht nennenswert verändert.

Die allmähliche Chlorzahlsteigerung dürfte durch die allmähliche Spaltung hochmolekularer Eiweißstoffe (Reste des Nahrungseiweißes im Kot) erklärt werden; denn die Spaltprodukte verbrauchen insgesamt mehr Chlor als die höhermolekularen Eiweißstoffe.

Das langsame Sinken der Permanganatkurve läßt auf die Oxydation des verunreinigten Wassers durch den Luftsauerstoff schließen.

Permanganat-Verbrauch und Chlorzahl von kothaltigem, urinhaltigem, und kot + urinhaltigem Wasser bei verschiedenen Verschmutzungsgraden.

1 Liter aqua dest. wurde mit 1 Gramm Kot und 5 cm^3 Urin verunreinigt. (Kot und Urin wurden zuerst in einem Mörser fein zerrieben und in etwa 200 cm^3 aqua dest. durch mehrstündiges Schütteln ausgelaugt.) Auf dieselbe Art wurde 1 Liter aqua dest. mit 1 Gramm Kot verunreinigt. Diese stark verschmutzten Wässer dienten zur Herstellung von Verunreinigungen geringeren Grades.

Verunreinigung durch Urin:

	$KMnO_4$-Verbr.	Chlorzahl	Quotient
1 cm^3 Urin auf 1 ltr. aq. dest.	17,0 mg/l	53,9 mg/l	3,2
1 „ „ „ 4 „ „ „	11,0 mg/l	22,7 mg/l	2,1
1 „ „ „ 8 „ „ „	4,5 mg/l	12,0 mg/l	2,7

Verunreinigung durch Kot:

	$KMnO_4$-Verbr.	Chlorzahl	Quotient
1 gr Kot auf 4 ltr. aq. dest.	23,3 mg/l	27,8 mg/l	1,2
1 „ „ „ 10 „ „ „	17,5 mg/l	20,5 mg/l	1,2
1 „ „ „ 50 „ „ „	7,0 mg/l	9,4 mg/l	1,3

Verunreinigung durch Kot + Urin:

	$KMnO_4$-Verbr.	Chlorzahl	Quotient
1 gr Kot + 5 cm³ Urin auf 10 ltr. aq. dest.	27,6 mg/l	45,4 mg/l	1,6
1 „ „ „ „ „ 50 „ „ „	10,0 mg/l	17,8 mg/l	1,8
1 „ „ „ „ ca. 170 „ „ „	5,0 mg/l	9,5 mg/l	1,8
1 „ „ „ „ „ 500 „ „ „	4,0 mg/l	5,0 mg/l	1,25
1 „ „ „ „ „ 1000 „ „ „	3,5 mg/l	3,8 mg/l	1,08

Bei allen frischen fäkalen Verunreinigungen fand ich also im Laboratoriumsversuch eine starke Chlorzahlsteigerung gegenüber dem Permanganat-Verbrauch.

1 Gramm Kot + 5 cm³ Urin auf ca. 170 Liter Wasser zeigen noch eine deutliche Chlorzahlsteigerung an. Bei wesentlich geringeren Verschmutzungen läßt der Vergleich zwischen Chlorzahl und Permanganat-Verbrauch nichts Charakteristisches mehr erkennen, da man Werte erhält, die für Trinkwässer normal sind. Beim Düsseldorfer Trinkwasser schwanken Permanganat-Verbrauch und Chlorzahl zwischen 0,8 und 6 mg/l.

Der Quotient Chlorzahl/Permanganat-Verbrauch ist abhängig von der spezifischen Zusammensetzung einer Verunreinigung und nicht von deren Konzentration; daher ist er bei den verschiedenen Verdünnungen des kothaltigen und kot- + urinhaltigen Wassers nahezu konstant. Erst bei großen Verdünnungen, wie 1 Gramm Kot + 5 cm³ Urin auf 500 Liter bezw. 1000 Liter Wasser, wo eben Permanganat-Verbrauch und Chlorzahl kaum noch einen Hinweis auf irgendeine Verschmutzung geben können, werden die Werte für Chlorzahl und Permanganat-Verbrauch allmählich gleich. Die Verschiedenheit der Quotienten bei den Verschmutzungen durch Urin ist darauf zurückzuführen, daß bei den einzelnen Untersuchungen verschiedene Urine verwandt wurden.

Bei einem Wasser, das auf 1000 Liter ca. 1 Gramm Kot + 5 cm³ Urin enthält, fand ich in 1 cm³ teils positive, teils negative Colibefunde; in einem Falle war der Colititer 0,3. Bei stärkeren Verdünnungen — 1 Gramm Kot + 5 cm³ Urin auf 5000 und 10 000 Liter — konnte in 5 cm³ Bakterium Coli nicht mehr nachgewiesen werden.

Entsprechend der Ansicht verschiedener Autoren (Froboese (2), Keiser (3), Wette (4) und andere), daß die Chlorzahl

hygienisch wichtige Verschmutzungen besser und sicherer anzeigt als der Permanganat-Verbrauch, fand ich im Laboratoriumsversuch schon eine Chlorzahlsteigerung bei verhältnismäßig geringen Graden (1 Gramm Kot + 5 cm^3 Urin auf ca. 200 Liter Wasser) einer frischen fäkalen Verunreinigung. Der Begriff „geringe Verschmutzung" ist jedoch relativ. Bei einem Trinkwasser wäre dieser Grad der Verschmutzung bereits sehr erheblich. Geringe Spuren einer fäkalen Verschmutzung, deren rechtzeitiger Nachweis die wichtigste Aufgabe der hygienischen Trinkwasserkontrolle ist, machen sich im allgemeinen nur durch Steigen der Keimzahlen und einen positiven Colibefund bemerkbar. Ist bei einer fäkalen Verunreinigung das Mengenverhältnis von Kot und Urin, entsprechend dem normalen menschlichen Ausscheidungsverhältnis, ungefähr 1:5, so tritt nach meinen Beobachtungen eine wesentliche Chlorzahlsteigerung erst auf, wenn die Verunreinigung etwa um das 3—5fache stärker ist als eine solche, die sich schon hinreichend durch einen positiven Colibefund (Colititer 10—1) kundtut. Das gilt natürlich nur für frische fäkale Verunreinigungen. Meist hat sich nach kurzer Zeit die Mineralisierung der organischen Stoffe vollzogen (s. Untersuchungen des Rhein- und Düsselwasser). In diesen Fällen ist eine Chlorzahlsteigerung nicht mehr zu erwarten.

In welchem Umfang läßt sich nun das Verhältnis Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl zur Beantwortung der Frage nach einer fäkalen Verschmutzung verwerten?

Zeigt ein Wasser neben einem positiven Colibefund eine deutliche Chlorzahlsteigerung gegenüber dem Permanganat-Verbrauch (und sind die Proben auf Ammoniak und Nitrit positiv), so ist das Wasser einer frischen fäkalen Verunreinigung verdächtig. Ein positiver Colibefund ohne Chlorzahlsteigerung spricht für eine ältere fäkale Verschmutzung — die Stoffe, welche die Chlorzahl erhöhen (also im wesentlichen die Endprodukte des Eiweiß-Stoffwechsels, Schleim, unverdaute Eiweißreste usw.) sind bereits weitgehend abgebaut und mineralisiert worden — oder die

Verschmutzung ist so gering (Colititer zwischen 1—100), daß sie durch das Verhältnis Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl nicht zum Ausdruck gebracht wird.

Eine Erhöhung der Chlorzahl gegenüber dem Permanganat-Verbrauch mit negativem oder nur schwach positivem Colibefund kann auch bedingt sein durch eine andere (nicht fäkale) Verunreinigung mit Eiweißabbauprodukten, was jedoch praktisch kaum vorkommen dürfte.

A. Kaeß (16) fand bei Untersuchungen von Trinkwässern mehrmals eine dem Permanganat-Verbrauch gegenüber erhöhte Chlorzahl, ohne daß die bakteriologische Untersuchung eine fäkale Verschmutzung erkennen ließ; auch gaben die weiteren Untersuchungen keine Berechtigung zu der Annahme, daß die Chlorzahlsteigerung durch andere (nicht fäkale) Verschmutzungen hervorgerufen wurden.

Die Betrachtung der verschiedenen Auswertungsmöglichkeiten, die sich bei einem Vergleich zwischen Chlorzahl und Permanganat-Verbrauch ergeben, macht zugleich offensichtlich, daß der Quotient Chlorzahl/Permanganat-Verbrauch allein keine wesentlichen Aufschlüsse über die Qualität eines Wassers geben kann. Nur durch Auswertung der Ergebnisse einer Gesamtuntersuchung und einer längeren Beobachtung eines Wassers, wo die einzelnen Befunde kritisch gegeneinander ausgewertet werden, kann das Verhältnis Permanganat-Verbrauch/-Chlorzahl in der oben erörterten Weise zur Charakterisierung eines Wassers beitragen.

Zum Schlusse sollen noch einige praktische Beobachtungen hier mitgeteilt werden:

Bei der Bestimmung des Permanganat-Verbrauchs gilt die Regel [1]), daß das Reaktionsgemisch sich während des Erhitzens nicht weinrot entfärben darf; tritt Entfärbung ein, so ist das Un-

[1]) Siehe Ohlmüller-Spitta: „Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers" 1931 (S. 99).

tersuchungswasser mit aq. dest. zu verdünnen, und der Permanganat-Verbrauch des aq. dest. (bezw. der Selbstverbrauch des Permanganats) bei der Berechnung entsprechend zu berücksichtigen. Dazu ist folgendes zu bemerken:

Eine leichte weinrote Verfärbung tritt schon ein bei einem ca. 30%igen Verbrauch der vorgelegten Permanganatlösung. Der Versuchsfehler wächst mit dem Grade der Verdünnung des Untersuchungswassers, da er bei der Umrechnung auf 1 Liter entsprechend vervielfacht wird. Folgende Versuchsreihe zeigt die Streuungen des Permanganat-Verbrauchs, welche bei Anwendung verschiedener Verdünnungen einer Wasserprobe des Düsseldorfer Stadion-Schwimmbeckens auftraten.

Die Werte für den Permanganat-Verbrauch des Stadion-Wassers waren bei Anwendung von:

10	cm^3	St. W.	(+ 90	cm^3	aq.	dest.)	= 33,8	mg	$KMnO_4$	pro	ltr.	Stadionwass.
20	„	„	(+ 80	„	„	„)	= 27,4	„	„	„	„	„
50	„	„	(+ 50	„	„	„)	= 26,1	„	„	„	„	„
100	„	„					= 24,8	„	„	„	„	„

Streuungen des $KMnO_4$-Verbrauch bei verschiedenen Verdünnungen einer Erftwasserprobe.

25	cm^3	E. W.	(+ 75	cm^3	aq.	dest.)	= 14,8	mg	$KMnO_4$	pro	ltr.	Erftwasser
20	„	„	(+ 80	„	„	„)	= 13,5	„	„	„	„	„
10	„	„	(+ 90	„	„	„)	= 18,0	„	„	„	„	„
5	„	„	(+ 95	„	„	„)	= 25,0	„	„	„	„	„

Bei vergleichenden Untersuchungen, besonders wenn die Werte von verschiedenen Untersuchern ermittelt werden, machen sich derartige Streuungen störend bemerkbar. In derartigen Fällen ist es daher zweckmäßig, sich auf ein bestimmtes Verdünnungsschema zu einigen. Starke Verdünnungen (wie 10/100 oder 5/100 usw.) sind möglichst zu vermeiden, da die Versuchsfehler hierdurch stark vergrößert werden. Bei Wässern, die bis zu 50 bis 60 % der vorgelegten 1/100 n-Permanganat-Lösung verbrauchen, ist eine Verdünnung nicht erforderlich. Bei stärker verschmutzten Wässern ist die Verdünnung so gering wie möglich vorzunehmen und zwar so, daß ca. 50 % der Kaliumpermanganat-Lösung verbraucht werden. Bei Oberflächenwässern wird man meistens

mit einer Verdünnung von 50/100 auskommen; genügt das nicht, so ist es zweckmäßiger, 15 (oder 20 cm^3) statt 10 cm^3 1/100 n Permanganat-Lösung vorzulegen als weitere Verdünnungen des Unsuchungswassers vorzunehmen. Bach (15) benutzt bei stark verschmutzten Wässern (Abwässern usw.) 1/10 n und 1/1 n Permanganat-Lösungen.

Zusammenfassung.

1. Rheinwasser wurde chemisch und bakteriologisch untersucht. Der Colititer war im Mittel 0,01. Das Verhältnis Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl und die weiteren Verschmutzungs-Indikatoren (Cl, NH_3, NO_2) gaben in den zur Untersuchung gekommenen Fällen keinen Hinweis auf eine fäkale Verschmutzung. Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß die mit den Stoffwechselschlacken in das Wasser gelangten Eiweißstoffe und deren Abbauprodukte rasch abgebaut und mineralisiert oder so stark verdünnt werden, daß sie durch Feststellung des Verhältnisses Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl nicht mehr nachgewiesen werden konnten.

2. Beim Düsselwasser war der Colititer ebenfalls durchschnittlich 0,01. Die chemischen Untersuchungen zeigten im allgemeinen ein ähnliches Bild wie beim Rheinwasser; nur bei der Probe vom 22. 3. 1932 wurde eine deutliche Erhöhung der Chlorzahl gegenüber dem Permanganat-Verbrauch festgestellt, jedoch darf man aus einem einmaligen Befund keine Schlüsse ziehen.

3. Bei allen f r i s c h e n fäkalen Verunreinigungen fand ich im Laboratoriums-Versuch eine starke Chlorzahlsteigerung.

Düsselwasser wurde mit Kot und Urin verunreinigt und das Verhalten von Chlorzahl und Permanganat-Verbrauch (und einiger weiterer Verschmutzungsindikatoren) ungefähr drei Wochen lang beobachtet. Kurz nach der Verunreinigung zeigten Permanganat-Verbrauch und Chlorzahl ein ungefähr gleich schnelles Ansteigen; im weiteren Verlauf sank der Permanganat-Verbrauch um 6 mg/l (Oxydation durch Luftsauerstoff), während die Chlorzahlkurve ein weiteres, anfänglich schnelles und später langsameres Ansteigen zeigte. (Letzteres wahr-

scheinlich infolge allmählicher Spaltung hochmolekularer Eiweißstoffe in Substanzen kleineren Moleküls, wodurch eine gesteigerte Chlorresorption ermöglicht wird.)

Der Quotient Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl stieg von 1,16 auf ca. 2.

4. Permanganat-Verbrauch und Chlorzahl von kothaltigem, urinhaltigem und kot- und urinhaltigem Wasser wurden bei verschiedenen Verschmutzungsgraden bestimmt.

Bei einer Verunreinigung, die auf 1000 Liter Wasser 1 Gramm Kot und 5 cm^3 Urin enthielt, war der Colititer meist = 1, das Verhältnis Permanganat-Verbrauch/Chlorzahl gab keinen Hinweis auf eine frische fäkale Verunreinigung. Nach meinen Untersuchungen tritt eine bemerkenswerte Chlorzahlsteigerung erst bei einer **3—5fach stärkeren** Verunreinigung auf.

5. Zum Schluß wird auf die Streuungen hingewiesen, welche bei Anwendung verschiedener Verdünnungen eines Untersuchungswassers in bezug auf den Permanganat-Verbrauch auftreten können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Manteufel für die Ueberlassung des Themas und Herrn Dr. Kaeß für seine wertvollen Ratschläge zu danken.

Hiermit versichere ich eidesstattlich, daß ich vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und außer der angegebenen Literatur keine Hilfsmittel benutzt habe.

Düsseldorf, den 31. Mai 1935.

Alfons Ost.

Literaturangabe.

1. Elmanowitsch N., Zaleski J.: „Über die Bedeutung der Chlorkapazitätsbestimmung bei der Qualitätsbewertung von Wasser." Zeitschrift f. Hygiene 1914, 78, 461.
2. Froboese V.: „Über das Chlorbindungsvermögen von Wasser und Abwässer." Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt 1920, 52, 201.
3. Keiser K.: Vergleichende Untersuchungen über den Kaliumpermanganat-Verbrauch und die Chlorzahl an künstlich verunreinigtem Wasser, Elbwasser und Leitungswasser." Gas- und Wasserfach 1926, 69, 40. und „Beiträge zur Differenzierung organischer Stoffe im Wasser." Archiv für Hygiene 1928, 100, 40.
4. Wette H.: „Chlorzahl und Chlorbedarf des Wassers." Archiv für Hygiene 1928, 99, 143.
5. Kaeß A.: „Die Bestimmung der oxydablen Substanz im Wasser, Methodik und Beurteilung." Archiv für Hygiene und Bakteriologie 1931, 107 Heft 1, 42.
6. Hairi E.: „Über den Einfluß der organischen Substanzen auf die Desinfektion des Trinkwassers mit Chlor." Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 1931, 75, 40.
7. Gärtner A.: „Bakterium coli als Indikator fäkaler Verunreinigung eines Wassers." Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 1910, 67, 55.
8. Egger F.: „Kaliumpermanganat-Verbrauch, Chlorzahl und Chloraminzahl in der Wasser- und Abwasseranalyse." Vom Wasser, ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik 1928, Bd. 2, 56.
9. Barth E.: „Chlorbindungsvermögen und Kaliumpermanganatverbrauch von Wasser und Abwasser." Archiv für Hygiene Bd. 104, Heft 3—6.
10. Besemann: „Das Chlorbindungsvermögen des Wassers." Vom Wasser 1928, Bd. 2, 64.
11. Wesenberg: „Die Trinkwassersterilisation mit Chlorkalk im Felde." Hygienische Rundschau 1915, S. 273.
12. Horowitz-Wlassowa: „Zur Frage der chemikosanitären Wasseruntersuchung in bezug auf organische Stoffe." Archiv für Hygiene 1927, 98, 234.

13. Austen W.: „Bestimmung von Kaliumpermanganat-Verbrauch und Chlorzahl in stark eisenhaltigem Wasser.“ Vom Wasser, 1929, 3, 137.

14. Schmidt R.: „Beitrag zur Oxydierbarkeitsbestimmung von Abwässern.“ Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereins für Wasser-, Boden- und Luft-Hygiene.“ 1928, Heft Nr. 5—8, S. 146; Heft Nr. 8—10, S. 190.

15. Bach H.: „Beiträge zur Abwasseruntersuchung“. Gesdh.-Ing. 53, 512 (1930).

16. Kaeß A.: „Inwieweit kann die Beziehung zwischen Permanganat-Verbrauch und Chlorzahl einen Hinweis auf eine fäkale Verschmutzung bei Wässern geben?“ Gesdh.-Ing. 57, 30 (1934).

Lebenslauf.

Am 14. Mai 1909 wurde ich, Alfons Ost, als Sohn des Kaufmanns Alfons Ost und seiner Ehefrau Margarete, geb. Esser, zu Duisburg-Ruhrort geboren. Hier besuchte ich von 1915—18 die Vorschule und von 1918—28 das Realgymnasium. Nach bestandener Reifeprüfung widmete ich mich zunächst in Bonn, Hamburg und Freiburg i. B. dem Studium der Medizin. In Freiburg i. B. bestand ich im Oktober 1930 die ärztliche Vorprüfung. Meine klinischen Semester verbrachte ich in Freiburg i. B. und Düsseldorf. Das ärztliche Staatsexamen bestand ich im Sommersemester 1934 an der medizinischen Akademie zu Düsseldorf. Am 1. Juli 1934 begann ich das praktische Jahr und war zunächst drei Monate an der Kinderklinik der medizin. Akademie und dann 4 Monate auf der geburtshilfl.-gynäkol. Abteilung des Theresienhospitals in Düsseldorf tätig. Seit dem 1. Februar 1935 arbeite ich auf der inneren Abteilung des St.-Barbarahospitals in Duisburg-Hamborn.

Duisburg-Hamborn, den 31. Mai 1935.

Alfons Ost.